



EXPRESS MAIL NO. EV529825895US

Attorney Docket No.: 856063.751
USAN: 10/666,918

STATEMENT OF TRANSLATOR

I, Barbara Ferrari, of Botti & Ferrari, Via Locatelli, 5, I-20124 Milano, Italy do hereby declare that I am conversant with English and Italian languages and that the following, to the best of my knowledge, is a true and accurate translation of the certified copy of the Italian Patent Application No. MI2002A001985 filed on September 18, 2002.

May 20, 2005

Date

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Barbara Ferrari", written over a horizontal line.

Signature

BARBARA FERRARI

Printed name

**MINISTRY OF PRODUCTION ACTIVITIES
GENERAL DIRECTORATE FOR PRODUCTION DEVELOPMENT AND
COMPETITIVENESS
ITALIAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE
OFFICE G2**

Euro 11,00 revenue stamp and seal of the Ministry of Productive Activities.

**Certification of copy of documents relating to a patent application for industrial
invention N. MI2002A 001985**

It is hereby declared that the enclosed copy corresponds to the documents as
originally filed with the above mentioned patent application whose data are as from
the enclosed filing certificate.

Roma, March 9, 2005

THE DIRECTOR
Ing. Giampietro Carlotto
(signature)

WHITE, RED AND GREEN RIBBON
AND ORANGE SEAL OF THE MINI-
STRY

ITL. 20,000 revenue stamp and seal of the Chamber of Commerce of Milan.

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, TRADE AND
HANDICRAFT
ITALIAN PATENT AND TRADEMARK OFFICE - ROME

FORM A

**APPLICATION FOR INDUSTRIAL INVENTION,
FILING MISSING DOCUMENTS, ADVANCED
AVAILABILITY TO THE PUBLIC**

A. APPLICANT(S)

1) NAME: STMicroelectronics S.r.l. SR
SEATING IN Agrate Brianza (Milano) CODE 00951900968
2) NAME:
SEATING IN CODE

**B. APPLICANT'S REPRESENTATIVE AT THE ITALIAN PATENT AND TRADEMARK
OFFICE**

SURNAME, NAME: ZAMBARDINO Umberto et al.
NAME OF THE OFFICE: Botti & Ferrari S.r.l.
STREET: Locatelli no. 5 - TOWN: Milan- ZIP CODE: 20124 PROV.: MI

C. ADDRESSEE'S ELECTIVE DOMICILE:

STREET: N. TOWN: ZIP CODE: PROV:

**D. TITLE proposed class(sect/cl/scl):[] group/sub-group:[]
"Method for manufacturing electronic semiconductor devices."**

ADVANCED ACCESS TO THE PUBLIC: YES[] NO[X]
IF REQUEST: DATE / / RECORD N. []

E. NAMED INVENTORS: surname, name surname, name
1) DI DIO Luigi 3)
2) 4)

F. PRIORITY

COUNTRY OR ORGANIZATION KIND OF APPL.N. FILING DATE ENCL Y/M
1) none / /
2) / /

Fulfilment of missing documents
Date File no.

G. AUTHORIZED COLLECTING CENTER FOR MICROORGANISMS CULTURE

H. SPECIAL NOTES:

Euro 11,00.- revenue stamps and seal of the Ministry of Productive Activities

ENCLOSED DOCUMENTS:

N. COPIES

DOC. 1) [2] [PROV] N.PAGES [16]	abstract and main drawing, description and claims (1 copy compulsory)
DOC. 2) [2] [PROV] N.SHEET [02]	drawing (1 copy compulsory if cited in the description)
DOC. 3) [1] [FOLLOWS] XX	power of attorney
DOC. 4) [0] [FOLLOWS]	designation of inventor
DOC. 5) [0] [FOLLOWS]	priority documents with Italian translation
DOC. 6) [0] [FOLLOWS]	authorization or assignment act
DOC. 7) [0]	full name of the applicant

fulfilment of missing documents
date no. file
//
compare single priorities

8) Payment receipts, Total amount Liras Euro onehundredeightyeight/51=
compulsory

FILLED IN ON 18-09-2002

SIGNATURE OF THE APPLICANT(S) Umberto ZAMBARDINO

CONTINUES YES/NO [NO] signature

CERTIFIED COPY OF THE PRESENT ACT IS REQUESTED YES/NO [YES]

**CHAMBER OF COMMERCE, INDUSTRY, HANDICRAFT
AND AGRICULTURE OF MILAN** CODE [15]

FILING CERTIFICATE: APPLICATION NUMBER MI2002A 001985 Reg.A

The year TWO THOUSAND TWO this day EIGHTEEN of the month of SEPTEMBER the above mentioned applicant(s) has(have) produced to me the undersigned the present application, consisting of N. [00] additional sheets for the granting of the overmentioned patent.

I. VARIOUS NOTES OF THE ATTESTING OFFICER

THE PETITIONER
(signature)

SEAL OF THE OFFICE
Seal of the Chamber
of Commerce of Milan

THE ATTESTING OFFICER
(signature)
M. Cortonesi

ABSTRACT OF THE INVENTION WITH MAIN DRAWING, DESCRIPTION AND CLAIMS

Application no. MI2002A 001985 Reg.A
Patent no.

Filing date 18/09/2002
Granting date / /

D. TITLE

"Method for manufacturing electronic semiconductor devices."

L. ABSTRACT

A method is described for manufacturing electronic semiconductor devices comprising the steps of depositing in sequence a layer of hydrophobic material and a "deep UV" photo-resist layer on a semiconductor substrate, selectively removing said "deep UV" photo-resist layer and hydrophobic material in order to expose definite portions of said semiconductor substrate and etch the exposed portions by means of an acid watery solution. This method allows semiconductor devices to be manufactured, also having very critical sizes and with a convenient resolution and control of circuit patterns formed thereon through etching with acid watery solutions.

Euro 11,00.- revenue stamps and seal of the Ministry of Productive Activities

M. DRAWING

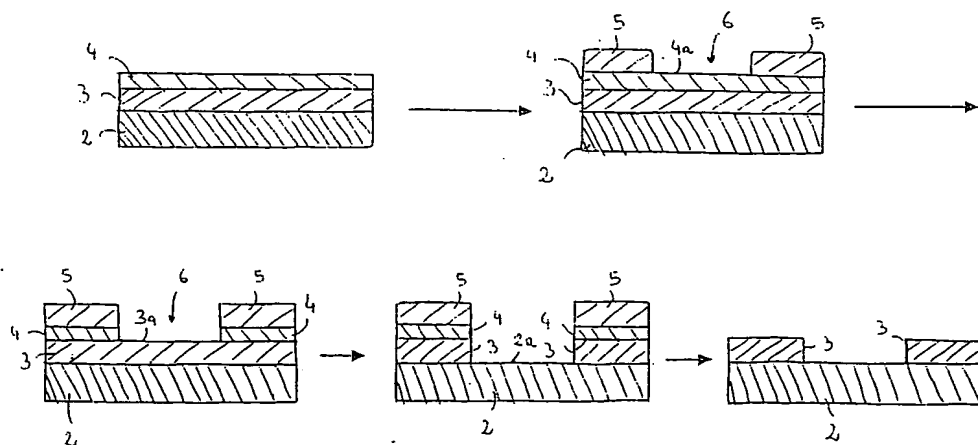


Figure 2

Patent application for industrial invention entitled: **"Method for manufacturing electronic semiconductor devices"**

In the name of: STMicroelectronics S.r.l.

Seated in: Agrate Brianza (Milano)

DESCRIPTION

Field of application

In its more general aspect, the present invention relates to manufacturing electronic semiconductor devices.

More particularly, the present invention relates to a method for manufacturing electronic semiconductor devices by providing circuit patterns on a semiconductor substrate through either engraving or etching of said substrate with acid watery solutions.

Prior art

As it is well known, one of the fundamental technological steps for manufacturing electronic semiconductor devices is manufacturing circuit configurations or patterns on a semiconductor substrate.

At this purpose, a photo-resist layer is deposited on the semiconductor substrate and it is afterwards selectively removed, through traditional photolithography, in order to expose portions of said substrate according to a defined geometry corresponding to the desired circuit pattern. Then, the substrate is selectively etched in correspondence with the exposed portions in order to transfer the defined geometry from the photo-resist layer to one or more underlying semiconductor substrate layers.

In an embodiment of this method, according to the typology and features to be assigned to the final product, it can be convenient or necessary to manufacture circuit patterns on a semiconductor substrate by etching it with watery solutions containing acids. In this case, a photo-resist material of the so-called "i-line" type is generally applied in advance on the semiconductor substrate, i.e. a photo-resist material for which the exposure to wavelengths (λ) of about 365 nm in the common photolithographic development is provided.

Although advantageous under many aspects, this embodiment has the drawback that through the photolithographic development applied to the "i-line" photo-resist material it is impossible to control adequately the layout, overlay and current density features to be obtained in the final electronic device if the latter must be manufactured with very reduced submicromic size and thus with very thick circuit structures.

However it is known how microelectronics, for several years, has undergone a general trend providing a steady reduction of

semiconductor device sizes and consequently a continuous thickening of the various circuit structures forming them. According to this more and more urgent need, methods for manufacturing electronic semiconductor devices have been thus developed in the prior art, which provide, in the domain of circuit pattern manufacturing, the use of so-called "deep UV" photo-resist materials instead of common "i-line" photo-resist materials, whose exposure during the common photolithographic development is performed in the far ultraviolet ($\lambda=248$ nm). The use of "deep-UV" photo-resist materials allows innovative equipment to be used, particularly photo-resist exposure machines operating in the far ultraviolet, through which an adequate layout, overlay and current density control can be obtained, even when manufacturing electronic semiconductor devices having a very critical submicrometric size. Although advantageous under many aspects, these methods have however the drawback of being scarcely usable when in the production line an etching of the semiconductor substrate is provided with acid, watery solutions in correspondence with the exposed portions thereof by the selectively removing the "deep-UV" photo-resist material previously applied thereon. In fact it has been verified that when particularly aggressive acid watery solutions are used for etching the semiconductor substrate, a loss of adhesion between the "Deep UV" photo-resist layer and the substrate to be etched disadvantageously occurs, and subsequently the etching reaction can occur also in the unexposed areas of the semiconductor substrate at the interface with the above photo-resist layer. The causes determining this loss of adhesion must be mainly searched in the "deep UV" photo-resist material own features and in the relevant photolithographic development process, as well as in the semiconductor substrate hydrophilicity. In fact, as it is well known, a "deep UV" photo-resist material essentially comprises a resin containing protective groups which can be removed by means of an acid, a photosensitive compound effective to generate an acid when exposed to an ultraviolet radiation (Photo Acid Generator - PAG) and a solvent. The adhesion between the photo-resist material and the substrate is mainly due to the interaction between the polar groups of the resin and those of the substrate. The polar groups of the resin, which generally consists of a poly-hydroxy-styrene derivative, are essentially composed of a limited number of free hydroxyl groups (-OH) and in large part of carbonate groups (OCO₂) of the protective groups (for example ter-butyl-carbonate) used to block some resin hydroxyl groups in order to make it essentially insoluble in watery solutions. During the common photolithographic development, the substrate whereon the "deep UV" photo-resist material has been applied and adhered is selectively exposed, through a convenient mask, to ultraviolet radiation and it thus undergoes a baking step (Post Exposure Bake - PEB) and a development step. During the

exposure, the photo-resist compound generates ions H^+ (acid), which in the baking step remove in the exposed areas the resin protective groups (in this specific case by etching the group OCO_2) generating a soluble compound in a basic solution used for the development step. Figure 1 shows a reaction diagram concerning the above-described photolithographic process. Now, since the reaction between ions H^+ and resin protective groups can partially occur also at room temperature, when very aggressive acid solutions are used for etching the substrate after the photolithographic process, it may occur that the photo-resist material on substrate unexposed areas is etched by the ions H^+ of the acid solution being used, and the resin carbonate polar groups are subsequently partially or totally removed in the same way as shown in the reaction diagram of figure 1. Therefore, the resin deprived of the carbonate polar groups would no more be able to adhere efficiently to the substrate and, thus, the substrate etching can also extend to the regions thereof being unexposed to the photolithographic process. Moreover, it must be noted that the substrate etching in unexposed regions is further favoured by the semiconductor substrate hydrophilicity which favours the diffusion of the acid solution at the interface between the substrate and the photo-resist material. All this clearly involves an inadequate control of the size of the circuit patterns formed on the semiconductor substrate, to the total detriment of the functionality and reliability of final electronic semiconductor devices which are unsatisfactory mainly when these devices are manufactured with very reduced size. In prior art it has been tried to improve the adhesion between the "deep UV" photo-resist materials and the substrate by treating surface of the latter with hexamethyldysilazane (HMDS). Nevertheless, this treatment is ineffective when, after the "deep UV" photo-resist material development, the substrate is chemically etched with very aggressive acid watery solutions. The technical problem underlying the present invention is to provide a method for manufacturing electronic semiconductor devices by providing circuit patterns on a semiconductor substrate through either engraving or etching of said substrate with acid watery solutions., overcoming the above-mentioned prior art drawbacks.

Summary of the invention

This technical problem is solved by a method for manufacturing electronic semiconductor devices comprising the steps of:

- depositing a layer of hydrophobic material on a substrate;
- depositing a "deep UV" photo-resist layer on the layer of hydrophobic material,

- selectively removing said "deep UV" photo-resist layer in order to form at least an opening therein and expose at least a portion of said hydrophobic material,
- selectively removing said hydrophobic material in correspondence with at least an exposed portion thereof in order to expose at least a portion of said substrate,
- etching said substrate in correspondence with said at least one exposed portion thereof through chemical etching with acid watery solutions,
- removing said layer of hydrophobic material and said "deep UV" photo-resist layer from the unexposed portions of the semiconductor substrate.

The present invention is based on the remarkable finding that interposing a layer of hydrophobic material between the substrate and the "deep UV" photo-resist material avoids adhesion problems between the latter in the subsequent substrate etching with an acid watery solution while, in the meantime, due to the scarce "wettability" of the hydrophobic material, the acid solution diffusion in the substrate areas being unexposed to acid etching is also prevented.

Further features and advantages of the method according to the present invention will be more apparent from the following description of an embodiment thereof given by way of non-limiting example with reference to the attached drawings.

Brief description of the drawings

In the drawings:

- Figure 1 is a reaction diagram concerning a photolithographic development process of a "deep UV" photo-resist material used in the method according to the present invention;
- Figure 2 shows cross sections of an electronic semiconductor device portion during the following steps of the method according to the present invention.

Detailed description

The process steps described hereinafter do not form a complete process flow for manufacturing electronic semiconductor devices. The present invention can be implemented together with the electronic semiconductor device manufacturing techniques presently used in this field, and only the commonly used process steps being necessary to understand the present invention are included in the description.

The electronic semiconductor device portion shown in figure 2 in the different manufacturing steps is not drawn to scale but only schematically in order to show the basic features of the present invention.

With reference to figure 2, a portion of a semiconductor device is shown, the device having a layered circuit structure

comprising a lower substrate 2 and an upper substrate 3 to be defined by etching with acid watery solutions.

The term substrate is used in this case to indicate any layer of semiconductor material, for example silicon. In particular, the term "substrate to be defined" means hereinafter the substrate whereon circuit patterns are to be formed through chemical etching thereof with acid watery solutions.

In the method according to the invention, first a layer of hydrophobic material 4 is deposited on the upper substrate 3 to be defined and then a "deep UV" photo-resist layer 5 is deposited on the hydrophobic material layer 4.

Then the "deep UV" photo-resist layer 5 is selectively removed through traditional photolithographic techniques according to the photo-resist material development reaction diagram shown in figure 1.

The selective removal of the "deep UV" photo-resist layer 5 allows openings 6 to be formed therein (figure 2 shows for simplicity only one of these openings) in order to expose corresponding portions 4a of the hydrophobic material 4. A circuit pattern to be defined on the upper substrate 3 corresponds to these openings.

Afterwards, the selective removal of the hydrophobic material 4 is performed in correspondence with the exposed portions 4a through traditional techniques. Openings 6 are therefore vertically extended in the hydrophobic material layer 4 up to expose portions 3a of the upper substrate 3 to be defined.

At this point, the circuit pattern defined by openings 6 in the hydrophobic material layer 4 and in the "deep UV" photo-resist layer 5 is transferred in the upper substrate 3. This transfer is performed by chemically etching with acid watery solutions the exposed portions 3a of the upper substrate 3 to be defined in order to expose portions 2a of the lower substrate 2.

Therefore, being the upper substrate 3 now defined, the removal of the "deep UV" photo-resist layer 5 and of the underlying hydrophobic material layer 4 on unexposed portions of the already defined upper substrate 3 is performed in a traditional way.

In the method according to the present invention, the hydrophobic material can be any material capable of adhering efficiently to the semiconductor substrate and to the "deep UV" photo-resist layer and of preventing the acid solution from diffusing during the semiconductor substrate etching in areas or portions thereof being unexposed to this etching.

Hydrophobic materials suitable for this purpose can be chosen from the group comprising a polymeric organic material known as BARC (Bottom Antireflection Coating) essentially composed of a polymethylmetacrilate, polytetrafluoroethylene, polyethylene, polystyrene and polyvinyl chloride. Preferably, the layer thickness of these hydrophobic materials can vary from 300 to 1600 Å.

The most preferred hydrophobic material is BARC. Generally, in the domain of semiconductor devices manufacture, the BARC layer prevents the photo-resist layer from being exposed in the photolithographic process to "back"-radiation, i.e. the radiation being reflected by the substrate which would endanger the photolithographic definition quality. Nevertheless, in prior art the BARC layer is commonly used in semiconductor device production lines in which the substrate is dry etched, for example by means of gas mixtures.

However, in the method according to the invention which provides instead a substrate "wet" etching, this material not only improves "deep UV" photo-resist material performances but it also prevents, due to its reduced "wettability", the diffusion of the acid solution used in the following semiconductor substrate etching in the portions thereof which are unexposed to this etching. Therefore, through the present invention a considerable improvement of the production process is achieved in terms of improved resolution and control of the critical size of circuit patterns formed on the semiconductor substrate. Moreover, the BARC hydrophobic layer depositing step can be easily performed and it is advantageously suitable for an integration in the common photolithographic process thus achieving an equipment and production cost reduction.

The selective removing step of the ultraviolet-radiation-sensitive material layer is traditionally performed in the photolithographic process according to the reaction diagram shown in figure 1 and using an alkaline, watery solution for the photo-resist material development.

Also the hydrophobic material selective removing step is performed traditionally, preferably by plasma etching, for example with gas mixtures.

Preferably, in the method according to the present invention, the acid, watery solution used for etching the semiconductor substrate to be defined is a solution containing hydrofluoric acid (HF) and, optionally, ammonium fluoride (NH₄F) as buffer agent. The hydrofluoric acid concentration in the watery solution is generally comprised between 0,1% and 10%.

The hydrophobic material and photo-resist material removing steps after the etching step of the semiconductor substrate to be defined occur traditionally and preferably as previously mentioned with reference to the selective removal steps of these materials.

In an embodiment of the method according to the invention, the upper substrate 3 to be defined is formed of silicon oxide and it has a thickness of 30-1500 Å, the hydrophobic material layer 4 is formed of BARC and it has a thickness of 600-1600 Å and the "deep UV" photo-resist layer 5 has a thickness of 0,3-1,7 microns. The "deep UV" photo-resist layer 5 is selectively removed through traditional photolithography and the hydrophobic material layer 4 is selectively removed by plasma etching comprising a gas mixture of argon, oxygen and nitrogen.

Therefore, the exposed portions of the upper substrate 3 to be defined are chemically etched with a watery solution comprising 0,1-10% of hydrofluoric acid and layers 4 and 5, respectively of BARC and "deep UV" photo-resist material, are removed from the already defined upper substrate 3 unexposed portions as previously indicated with reference to the selective removal of these layers.

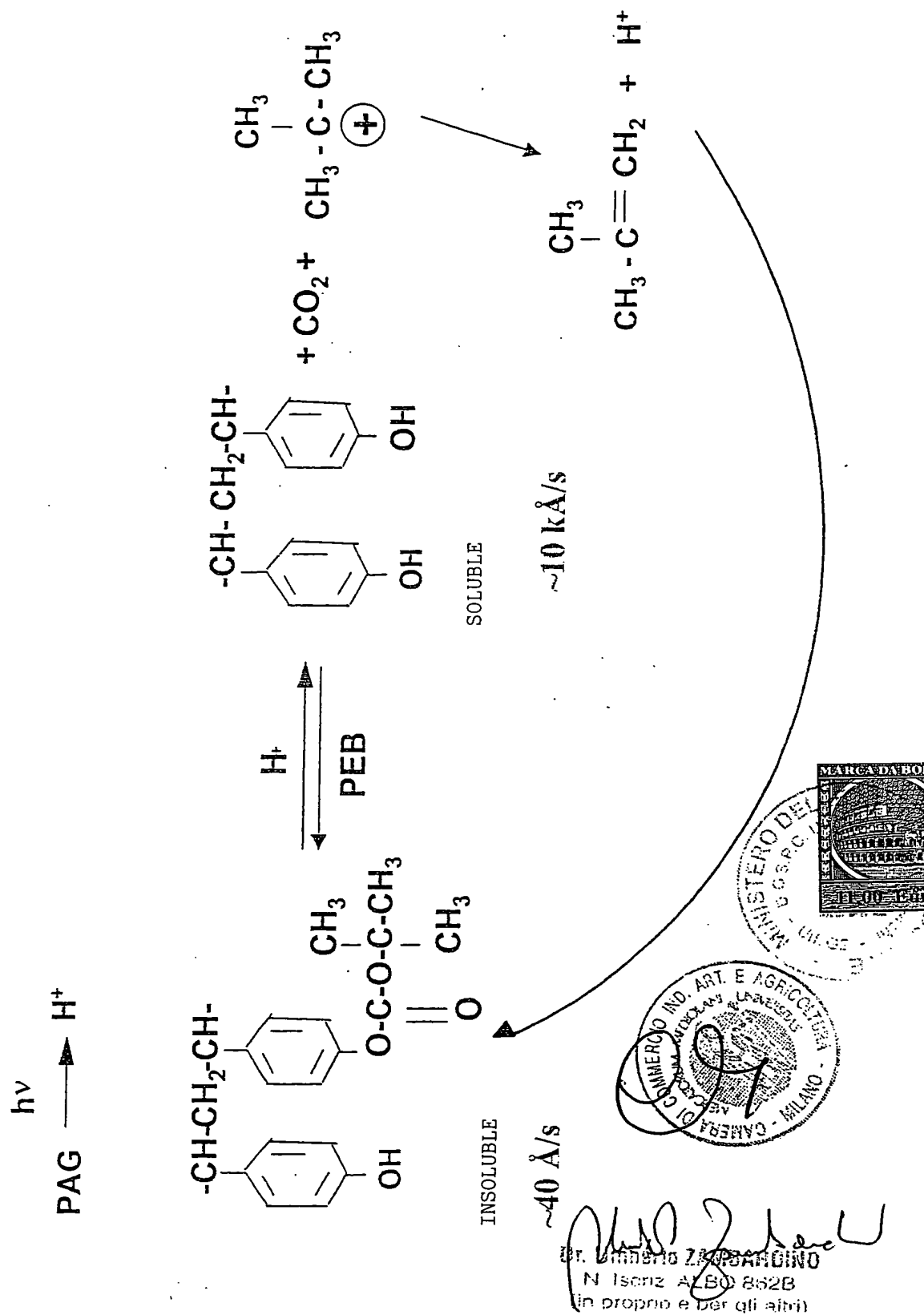
The main advantage of the method according to the invention is that it allows semiconductor devices to be manufactured, even having a very critical size and with an adequate resolution and control of circuit patterns formed thereon through etching of the semiconductor substrate with acid, watery solutions. All this is obtained since in the electronic semiconductor device manufacturing method according to the invention, differently from known technologies, "deep UV" photo-resist material photolithography can be combined with the semiconductor substrate etching with acid watery solutions.

A further advantage of the method according to the invention is its easy and economical implementation since it can be easily integrated in presently used semiconductor device production processes by means of a traditional equipment.

CLAIMS

1. A method for manufacturing electronic semiconductor devices comprising the steps of:
 - depositing a layer of hydrophobic material on a substrate;
 - depositing a "deep UV" photo-resist layer on the layer of hydrophobic material,
 - selectively removing said "deep UV" photo-resist layer in order to form at least an opening therein and expose at least a portion of said hydrophobic material,
 - selectively removing said hydrophobic material in correspondence with at least an exposed portion thereof in order to expose at least a portion of said substrate,
 - etching said substrate in correspondence with said at least one exposed portion thereof through chemical etching with an acid, watery solution,
 - removing said layer of hydrophobic material and said "deep UV" photo-resist layer from the unexposed portions of the semiconductor substrate.
2. A method according to claim 1, wherein said hydrophobic material is chosen from the group comprising BARC (Bottom Antireflection Coating) polytetrafluoroethylene, polyethylene, polystyrene and polyvinyl chloride.
3. A method according to claim 2, wherein said hydrophobic material is BARC.
4. A method according to claim 1, wherein said layer of hydrophobic material has a thickness comprised between 300 Å and 1600 Å.
5. A method according to claim 1, wherein the selective removal of said "deep UV" photo-resist layer is performed through photolithography.
6. A method according to claim 1, wherein the selective removal of said layer of hydrophobic material is performed through plasma etching.
7. A method according to claim 1, wherein the watery solution used in the etching step of said semiconductor substrate comprises hydrofluoric acid with a concentration comprised between 0,1% and 10%.
8. A method according to claim 1, wherein said removing step of the hydrophobic material layer from semiconductor substrate unexposed portions is performed through plasma etching.
9. A method according to claim 1, wherein said removing step of the "deep UV" photo-resist layer from semiconductor substrate unexposed portions is performed through photolithography.

Figure 1



Dr. Umberto Zambardino
N. Iscriz ALBO 562B
(in proprio e per gli altri)

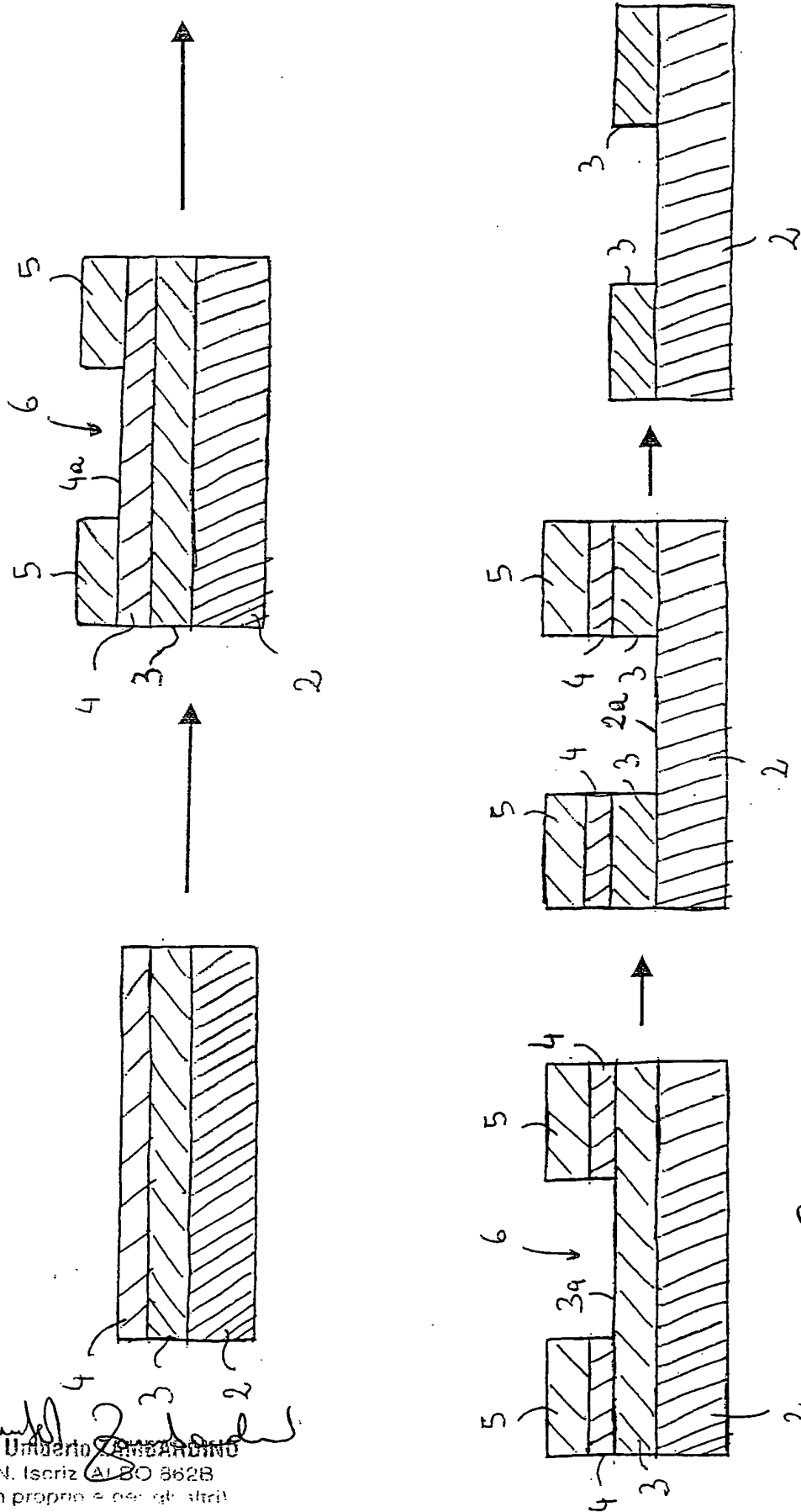
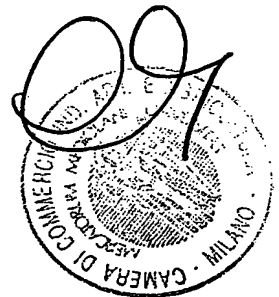


Figure 2





Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2002 A 001985**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

Re

09 MAR. 2005

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

Giampietro Carlotta

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **STMicroelectronics S.r.l.**
 Residenza **Agrate Brianza (Milano)** codice **00951900988**
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **ZAMBARDINO Umberto e altri** cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza **Botti & Ferrari S.r.l.**
 via **Locatelli** n. **5** città **Milano** cap **20124** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

Metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ____/____/____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **DI DIO Luigi** 3) _____
 2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE Data N° Protocollo
1) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>	____/____/____
2) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>	____/____/____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **16** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
 Doc. 2) **2** **PROV** n. tav. **02** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
 Doc. 3) **1** **RIS** lettera d'incarico **XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX**
 Doc. 4) **0** **RIS** designazione inventore
 Doc. 5) **0** **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) **0** **RIS** autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) **0** nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____
____/____/____	____/____/____

8) attestati di versamento, totale lire **EURO centoottantotto/51=** obbligatorio

COMPILATO IL **18/09/2002** FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **Umberto ZAMBARDINO**

CONTINUA SI/NO **NO**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CCIAA

MILANO

codice **15**

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001985

Reg. A.

L'anno **millemiladue** **DUEMILADUE**, il giorno **DICIOTTO**, del mese di **SETTEMBRE**

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di **00** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

REG. A

NUMERO BREVETTO _____

DATA DI RILASCIO / /

D. TITOLO

Metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore.

L. RIASSUNTO

E' descritto un metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore comprendente le fasi di depositare in sequenza uno strato di materiale idrofobo e uno strato di materiale fotosensibile "deep UV" su di un substrato semiconduttore, rimuovere selettivamente detti strati di materiale fotosensibile "deep UV" e materiale idrofobo in modo da esporre porzioni definite di detto substrato semiconduttore e attaccare le porzioni esposte mediante una soluzione acquosa acida. Questo metodo consente la fabbricazione di dispositivi a semiconduttore anche di dimensioni molto critiche e con una adeguata risoluzione e controllo delle configurazioni circuitali realizzate su di essi mediante attacco con soluzioni acquose acide.



M. DISEGNO

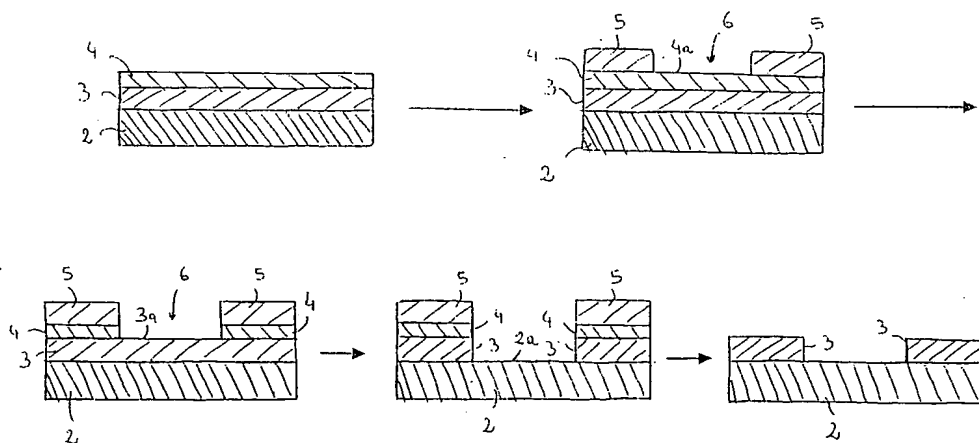


Figura 2

Domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

"Metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore"

a nome: **STMicroelectronics S.r.l.**

5 con sede in: **Agrate Brianza (Milano)**

DESCRIZIONE

MI 2002A 001985

Campo di applicazione

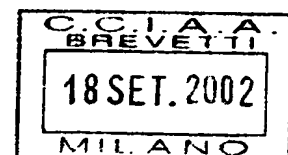
Nel suo aspetto più generale, la presente invenzione riguarda la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore.

10 In particolare, la presente invenzione riguarda un metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore in cui è prevista la realizzazione di configurazioni circuitali (pattern) su di un substrato semiconduttore mediante incisione o attacco di detto substrato con soluzioni acquose acide.

15 Tecnica nota

Come è ben noto, uno dei passi tecnologici fondamentali per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore è la realizzazione di configurazioni circuitali ovvero pattern su di un substrato semiconduttore.

20 A tal scopo, uno strato di materiale fotosensibile (resist) viene depositato sul substrato semiconduttore e viene successivamente rimosso selettivamente, mediante fotolitografia convenzionale, in modo da lasciare esposte porzioni di detto substrato secondo una geometria definita corrispondente alla configurazione circuitale desiderata. Quindi,
25 il substrato viene inciso selettivamente in corrispondenza delle porzioni



esposte così da trasferire la geometria definita dallo strato di materiale fotosensibile su uno o più strati sottostanti del substrato semiconduttore.

In una modalità di attuazione di questa procedura, a seconda
5 della tipologia e caratteristiche che si vogliono conferire al prodotto
finale, può essere conveniente o necessario realizzare configurazioni
circuitali su di un substrato semiconduttore mediante attacco di esso
con soluzioni acquose contenenti acidi. In tal caso, normalmente si
applica preventivamente sul substrato semiconduttore un materiale
10 fotosensibile del tipo cosiddetto "i-line", vale a dire un materiale
fotosensibile per il quale è prevista l'esposizione a lunghezze d'onda (λ)
intorno a 365 nm nell'ambito del normale sviluppo fotolitografico.

Pur vantaggiosa sotto diversi aspetti, questa modalità di
attuazione presenta l'inconveniente che con lo sviluppo fotolitografico
15 applicato al materiale fotosensibile "i-line" non è possibile realizzare un
adeguato controllo delle caratteristiche di tracciatura (layout),
sovrapposizione (overlay) e densità di corrente (CD) che si vogliono
conseguire al dispositivo elettronico finale qualora quest'ultimo debba
essere fabbricato con dimensioni submicromiche molto ridotte e quindi
20 con strutture circuitali molto addensate.

Comunque, è noto come la microelettronica sia soggetta da
anni ad un trend generale che prevede un continuo restringimento delle
dimensioni dei dispositivi a semiconduttore e conseguentemente un
continuo addensamento delle varie strutture circuitali che li formano.

25 In linea con questa esigenza sempre più pressante, sono stati

quindi sviluppati nella tecnica nota procedimenti per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore che, nell'ambito della realizzazione di configurazioni circuitali, prevedono l'impiego, al posto degli usuali materiali fotosensibili "i-line", di materiali fotosensibili
5 cosiddetti "deep UV", la cui esposizione nel normale sviluppo fotolitografico viene effettuata nel lontano ultravioletto ($\lambda=248$ nm).

L'utilizzazione dei materiali fotosensibili "deep-UV" consente l'impiego di apparecchiature innovative, in particolare di macchine di esposizione del materiale fotosensibile che lavorano nel lontano
10 ultravioletto, con le quali è possibile ottenere un adeguato controllo del layout, overlay e CD anche nella fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore con dimensioni sub-micrometriche molto critiche.

Pur vantaggiosi sotto vari aspetti, questi procedimenti hanno tuttavia l'inconveniente di essere scarsamente impiegabili nei casi in cui
15 nella linea di produzione sia poi previsto l'attacco del substrato semiconduttore con soluzioni acquose acide in corrispondenza delle sue porzioni esposte dalla rimozione selettiva del materiale fotosensibile "deep UV" previamente applicato su di esso.

Infatti, è stato verificato che qualora vengano utilizzate
20 soluzioni acquose acide particolarmente aggressive per l'attacco (incisione) del substrato semiconduttore, si verifica svantaggiosamente una perdita di adesione tra lo strato di materiale fotosensibile "Deep UV" e il substrato da attaccare con la conseguenza che la reazione di attacco può avvenire anche nelle zone non esposte del substrato
25 semiconduttore all'interfaccia con lo strato sovrastante di materiale



fotosensibile.

Le cause che determinano questa perdita di adesione sono da ricercarsi principalmente nelle caratteristiche proprie del materiale fotosensibile "deep UV" e nel relativo processo di sviluppo fotolitografico, nonché nell'idrofilia del substrato semiconduttore.

Infatti, come è ben noto, un materiale fotosensibile "deep UV" comprende essenzialmente una resina contenente gruppi protettivi che possono essere rimossi mediante un acido, un composto fotosensibile in grado di generare un acido quando esposto a radiazione luminosa ultravioletta (Photo Acid Generator - PAG) ed un solvente.

L'adesione tra il materiale fotosensibile e il substrato è dovuta principalmente all'interazione tra i gruppi polari presenti nella resina e quelli presenti nel substrato.

I gruppi polari della resina, che consiste generalmente di un derivato del poliidrossistirene, sono costituiti essenzialmente da un numero limitato di gruppi idrossile (-OH) liberi e in gran parte da gruppi carbonato (OCO₂) dei gruppi protettivi (ad esempio terbutilcarbonato) utilizzati per bloccare alcuni gruppi idrossile della resina così da renderla sostanzialmente insolubile in soluzioni acquose.

Nel corso del normale sviluppo fotolitografico, il substrato sul quale è stato applicato e fatto aderire il materiale fotosensibile "deep UV" viene esposto selettivamente, attraverso una opportuna maschera, alla radiazione ultravioletta e quindi sottoposto ad una fase di cottura (Post Exposure Bake - PEB) e ad una fase di sviluppo. Durante l'esposizione, il composto fotosensibile genera ioni H⁺ (acido), i quali,

nella fase di cottura rimuovono nelle zone esposte i gruppi protettivi della resina (nel caso specifico attaccando il gruppo OCO_2) generando un composto solubile in una soluzione basica utilizzata per la fase di sviluppo. In figura 1 viene mostrato uno schema di reazione relativo al
5 processo fotolitografico sopra descritto.

Ora, poiché la reazione tra ioni H^+ e i gruppi protettivi della resina può avvenire in una certa entità anche a temperatura ambiente, nel caso dell'impiego di soluzioni acide particolarmente aggressive per l'attacco del substrato dopo il processo fotolitografico, si può verificare
10 che il materiale fotosensibile presente sulle zone non esposte del substrato venga attaccato dagli ioni H^+ della soluzione acida impiegata, con la conseguenza che i gruppi polari carbonato della resina vengono parzialmente o totalmente rimossi in maniera analoga a quanto raffigurato nella schema di reazione di figura 1.

15 In tal modo, la resina privata di gruppi polari carbonato non sarebbe più in grado di aderire efficacemente con il substrato e, pertanto, l'attacco del substrato può estendersi anche alle zone di esso non esposte al processo fotolitografico.

In aggiunta, è da notare che l'attacco del substrato nelle zone
20 non esposte viene ulteriormente facilitato dall'idrofilia del substrato semiconduttore la quale è responsabile di favorire la diffusione della soluzione acida all'interfaccia tra il substrato e il materiale fotosensibile.

Tutto ciò chiaramente comporta un controllo non adeguato delle dimensioni delle configurazioni circuitali realizzate sul substrato
25 semiconduttore, a tutto svantaggio della funzionalità e affidabilità dei

dispositivi elettronici a semiconduttore finali che risultano essere non soddisfacenti soprattutto quando tali dispositivi vengono fabbricati con dimensioni molto ridotte.

5 Nella tecnica nota si è cercato di migliorare l'adesione tra i materiali fotosensibili "deep UV" e i substrati trattando la superficie di questi ultimi con esametildisilazano (HMDS). Tuttavia, questo trattamento si è rivelato inefficace nel caso in cui dopo lo sviluppo del materiale fotosensibile "deep UV", il substrato venga attaccato chimicamente mediante soluzioni acquose acide particolarmente
10 aggressive.

Il problema tecnico alla base della presente invenzione è quello di mettere a disposizione un metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore in cui è prevista la realizzazione di configurazioni circuitali (pattern) su di un substrato semiconduttore
15 mediante incisione o attacco di detto substrato con soluzioni acquose acide che superi gli inconvenienti precedentemente citati con riferimento alla tecnica nota.

Sommario dell'invenzione

Tale problema tecnico viene risolto da un metodo per la
20 fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore comprendente le fasi di:

- depositare uno strato di materiale idrofobo su di un substrato,
- depositare uno strato di materiale fotosensibile "deep UV"
- 25 sullo strato di materiale idrofobo,

- rimuovere selettivamente detto strato di materiale fotosensibile "deep UV" in modo da formare almeno una apertura in esso ed esporre almeno una porzione di detto materiale idrofobo,

5 - rimuovere selettivamente detto materiale idrofobo in corrispondenza di detta almeno una porzione esposta di esso in modo da esporre almeno una porzione di detto substrato,

- incidere detto substrato in corrispondenza di detta almeno una porzione esposta di esso mediante attacco chimico con una soluzione acquosa acida,

10 - rimuovere detto strato di materiale idrofobo e detto strato di materiale fotosensibile "deep UV" dalle porzioni non esposte del substrato semiconduttore.

La presente invenzione è basata sull'aver trovato sorprendentemente che interponendo uno strato di materiale idrofobo tra il substrato e il materiale fotosensibile "deep UV" si evitano i
15 problemi di adesione tra questi ultimi nel successivo attacco del substrato con una soluzione acquosa acida mentre, allo stesso tempo, grazie alla scarsa "bagnabilità" del materiale idrofobo, si previene anche la diffusione della soluzione acida nelle zone del substrato non esposte
20 all'attacco acido.

Ulteriori caratteristiche e i vantaggi del metodo secondo la presente invenzione risulteranno maggiormente evidenti dalla descrizione riportata qui di seguito di un suo esempio di realizzazione dato a titolo indicativo e non limitativo facendo riferimento ai disegni
25 allegati.

Breve descrizione dei disegni

Nelle figure:

- la figura 1 rappresenta uno schema di reazione relativo ad un processo di sviluppo fotolitografico di materiale fotosensibile “deep
5 UV” che viene impiegato nel metodo secondo la presente invenzione;

- la figura 2 rappresenta sezioni trasversali di una porzione di un dispositivo elettronico a semiconduttore durante le successive fasi del metodo secondo la presente invenzione.

Descrizione dettagliata

10 Le fasi di processo descritte di seguito non formano un flusso completo di processo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore. La presente invenzione può essere messa in pratica insieme alle tecniche di fabbricazione dei dispositivi elettronici a
15 semiconduttore attualmente in uso nel settore, e sono incluse nella descrizione solo quelle fasi di processo comunemente usate che sono necessarie per la comprensione della presente invenzione.

La porzione del dispositivo elettronico a semiconduttore rappresentata in figura 2 nelle varie fasi di fabbricazione, non è disegnata in scala ma solo schematicamente in modo da illustrare le
20 caratteristiche essenziali della presente invenzione.

Con riferimento alla figura 2, viene mostrata una porzione di un dispositivo semiconduttore avente una struttura circuitale stratificata comprendente un substrato inferiore 2 e un substrato superiore 3 da definire mediante attacco con soluzione acquosa acida.

25 Il termine substrato viene qui usato per indicare un



qualunque strato di materiale semiconduttore ad esempio silicio. In particolare, con il termine "substrato da definire" s'intende qui di seguito il substrato sul quale si desidera realizzare configurazioni circuitali mediante attacco chimico di esso con soluzioni acquose acide.

5 Nel metodo secondo l'invenzione, viene dapprima depositato uno strato di materiale idrofobo 4 sul substrato superiore 3 da definire e quindi viene depositato uno strato 5 di materiale fotosensibile "deep UV" sullo strato 4 di materiale idrofobo.

10 Quindi lo strato 5 di materiale fotosensibile "deep UV" viene selettivamente rimosso mediante tecniche fotolitografiche convenzionali secondo lo schema di reazione di sviluppo del materiale fotosensibile riportato in figura 1.

15 La rimozione selettiva dello strato 5 di materiale fotosensibile "deep UV" consente di formare aperture 6 all'interno di esso (in figura 2 per semplicità viene raffigurata una sola di tali aperture) così da esporre corrispondenti porzioni 4a del materiale idrofobo 4. A queste aperture corrisponde una configurazione circuitale (pattern) da definire sul substrato superiore 3.

20 Successivamente, si procede alla rimozione selettiva del materiale idrofobo 4 in corrispondenza delle porzioni esposte 4a mediante tecniche convenzionale. In tal modo, le aperture 6 vengono ad essere prolungate verticalmente all'interno dello strato 4 di materiale idrofobo fino ad esporre porzioni 3a del substrato superiore 3 da definire.

25 A questo punto, si procede a trasferire la configurazione

circuitale definita dalle aperture 6 nello strato 4 di materiale idrofobo e nello strato 5 di materiale fotosensibile "deep UV" al substrato superiore 3. Ciò viene effettuato attaccando chimicamente le porzioni esposte 3a del substrato superiore 3 da definire con una soluzione acquosa acida
5 così da esporre porzioni 2a del substrato inferiore 2. Quindi, avendo ora definito il substrato superiore 3, si procede alla rimozione in maniera convenzionale dello strato 5 di materiale fotosensibile "deep UV" e del sottostante strato 4 di materiale idrofobo presenti sulle porzioni non esposte del substrato superiore 3 già definito.

10 Nel metodo secondo la presente invenzione, il materiale idrofobo può essere un qualunque materiale in grado di aderire efficacemente al substrato semiconduttore e allo strato di materiale fotosensibile "deep UV" e di prevenire la diffusione della soluzione acida durante l'attacco chimico del substrato semiconduttore nelle zone o
15 porzioni di esso non esposte a tale attacco.

Materiali idrofobi adatti a tal scopo possono essere scelti dal gruppo comprendente un materiale organico polimerico noto come BARC (Bottom Antireflection Coating) costituito sostanzialmente da un polimetilmetacrilato, politetrafluoroetilene, polietilene, polistirene e
20 polivinilcloruro. Preferibilmente lo spessore dello strato di questi materiali idrofobi può variare da 300 a 1600 Å.

Il materiale idrofobo particolarmente preferito è il BARC. Normalmente, nell'ambito della fabbricazione di dispositivi a semiconduttore, lo strato di BARC impedisce che lo strato di materiale
25 fotosensibile venga esposto nel processo fotolitografico alla radiazione

“di ritorno”, vale a dire dalla radiazione che viene riflessa dal substrato che pregiudicherebbe la qualità della definizione fotolitografica. Tuttavia, nella tecnica nota lo strato di BARC viene normalmente impiegato nelle linee di produzione di dispositivi a semiconduttore in cui
5 è previsto l’attacco a secco del substrato ad esempio con miscele gassose.

Comunque, nel metodo secondo l’invenzione ove invece è previsto un attacco “ad umido” del substrato, questo materiale oltre a migliorare le prestazioni del materiale fotosensibile “deep UV”, consente
10 di prevenire, grazie alla sua ridotta bagnabilità, la diffusione della soluzione acida impiegata nel successivo attacco chimico del substrato semiconduttore nelle porzioni di esso non esposte a tale attacco. Pertanto, con la presente invenzione si consegue un notevole miglioramento del processo produttivo in termini di migliore risoluzione
15 e controllo delle dimensioni critiche delle configurazioni circuitali realizzate sul substrato semiconduttore.

In aggiunta, la fase di deposizione dello strato idrofobo di BARC può essere effettuata con facilità e si presta vantaggiosamente ad essere integrata nel normale processo fotolitografico conseguendo così
20 una riduzione di apparecchiature e costi di fabbricazione.

La fase di rimozione selettiva dello strato di materiale fotosensibile alla radiazione ultravioletta viene effettuata in maniera convenzionale nell’ambito del processo fotolitografico in accordo con lo schema di reazione riportato in figura 1 e utilizzando per lo sviluppo di
25 tale materiale fotosensibile una soluzione acquosa alcalina.

La fase di rimozione selettiva del materiale idrofobo viene anch'essa effettuata in maniera convenzionale, preferibilmente mediante attacco in plasma ad esempio con miscele gassose.

Preferibilmente, nel metodo secondo la presente invenzione, la
5 soluzione acquosa acida utilizzata per attaccare il substrato semiconduttore da definire è una soluzione contenente acido fluoridrico (HF) e opzionalmente fluoruro di ammonio (NH₄F) in qualità di agente tamponante. La concentrazione dell'acido fluoridrico nella soluzione acquosa è generalmente compresa tra 0,1% e 10%.

10 La fasi di rimozione del materiale idrofobo e del materiale fotosensibile dopo la fase di attacco del substrato semiconduttore da definire avviene in maniera convenzionale e preferibilmente in maniera analoga a quanto menzionato precedentemente con riferimento alle fasi di rimozione selettiva di questi materiali.

15 In un esempio di realizzazione del metodo secondo l'invenzione, il substrato 3 superiore da definire è di ossido di silicio e ha uno spessore di 30-1500 Å, lo strato 4 di materiale idrofobo è di BARC e ha uno spessore di 600-1600 Å, e lo strato 5 di materiale fotosensibile "deep UV" ha uno spessore di 0,3-1,7 micron. Lo strato 5
20 di materiale fotosensibile "deep UV" viene rimosso selettivamente mediante fotolitografia convenzionale e lo strato 4 di materiale idrofobo viene rimosso selettivamente mediante attacco al plasma comprendente una miscela gassosa di argon, ossigeno e azoto.

Quindi, le porzioni esposte del substrato superiore 3 da
25 definire vengono attaccate chimicamente mediante una soluzione



acquosa contenente 0,1-10% % di acido fluoridrico e gli strati 4 e 5
rispettivamente di BARC e di materiale fotosensibile "deep UV" vengono
rimossi dalle porzioni non esposte del substrato superiore 3 già definito
come indicato in precedenza in relazione alla rimozione selettiva di tali
5 strati.

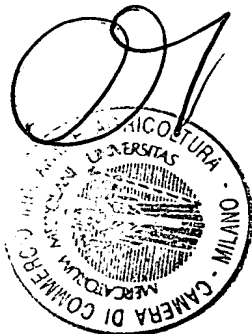
Il principale vantaggio del metodo secondo la presente
invenzione risiede nel fatto che esso consente la fabbricazione di
dispositivi a semiconduttore anche di dimensioni molto critiche e con
una adeguata risoluzione e controllo delle configurazioni circuitali
10 realizzate su di essi mediante attacco del substrato semiconduttore con
soluzione acquose acide. Tutto ciò viene ottenuto grazie al fatto che nel
metodo di fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore
secondo l'invenzione, a differenza delle tecnologie già note, è possibile
abbinare la fotolitografia di materiali fotosensibili "deep UV" con
15 l'attacco del substrato semiconduttore mediante soluzioni acquose
acide.

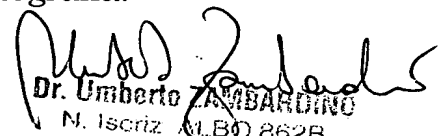
Un ulteriore vantaggio del metodo secondo l'invenzione risiede
nella sua facilità ed economicità di realizzazione poiché esso può essere
facilmente integrato nei processi produttivi dei dispositivi a
20 semiconduttore attualmente in uso utilizzando apparecchiature
convenzionali.

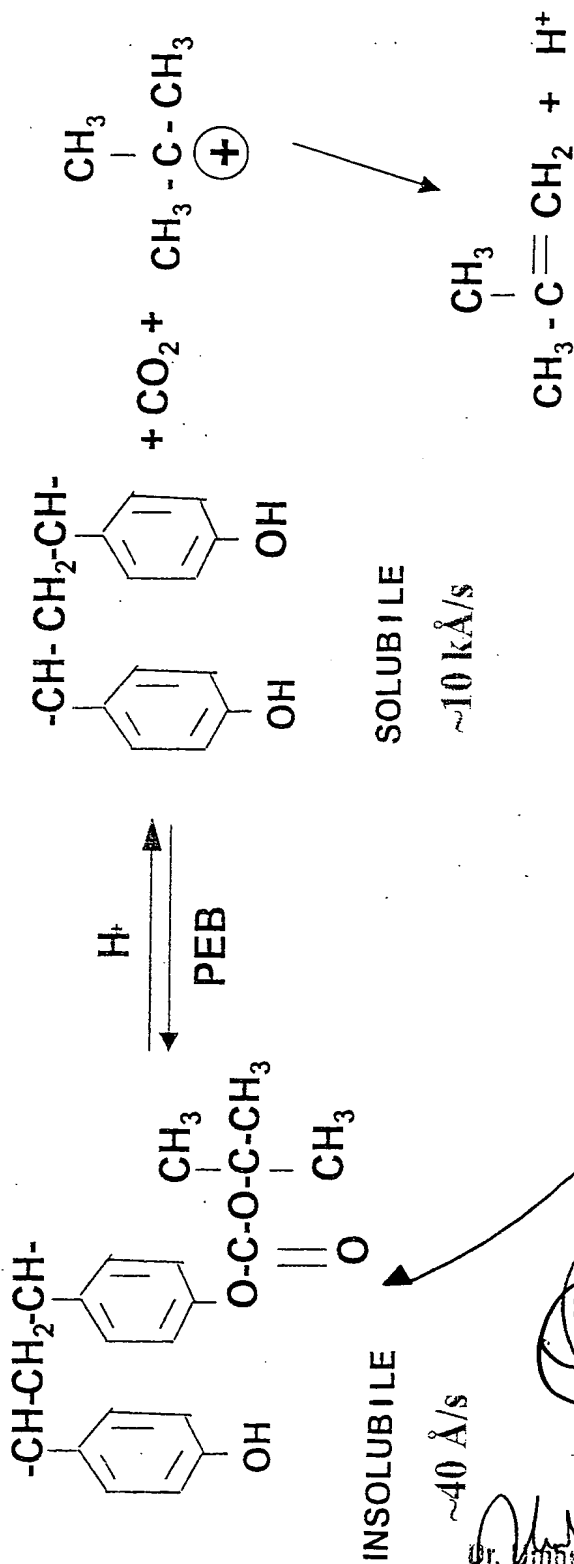
RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la fabbricazione di dispositivi elettronici a semiconduttore comprendente le fasi di:
 - depositare uno strato di materiale idrofobo su di un substrato,
 - depositare uno strato di materiale fotosensibile "deep UV" sullo strato di materiale idrofobo,
 - rimuovere selettivamente detto strato di materiale fotosensibile "deep UV" in modo da formare almeno una apertura in esso ed esporre almeno una porzione di detto materiale idrofobo,
 - rimuovere selettivamente detto materiale idrofobo in corrispondenza di detta almeno una porzione esposta di esso in modo da esporre almeno una porzione di detto substrato,
 - incidere detto substrato in corrispondenza di detta almeno una porzione esposta di esso mediante attacco chimico con una soluzione acquosa acida,
 - rimuovere detto strato di materiale idrofobo e detto strato di materiale fotosensibile "deep UV" dalle porzioni non esposte del substrato semiconduttore.
2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale idrofobo è scelto dal gruppo comprendente BARC (Bottom Antireflection Coating) politetrafluoroetilene, polietilene, polistirene e polivinilcloruro.
3. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui detto materiale idrofobo è BARC.

4. Metodo secondo una qualunque delle rivendicazioni precedenti, in cui detto strato di materiale idrofobo ha uno spessore compreso tra 300 Å e 1600 Å.
5. Metodo secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la rimozione selettiva di detto strato di materiale fotosensibile "deep UV" viene effettuata mediante fotolitografia.
6. Metodo secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la rimozione selettiva di detto strato di materiale idrofobo viene effettuata mediante attacco in plasma.
- 10 7. Metodo secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui la soluzione acquosa utilizzata nella fase di incisione di detto substrato semiconduttore comprende acido fluoridrico ad una concentrazione compresa tra 0,1 % e 10%.
- 15 8. Metodo secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detta fase di rimozione dello strato di materiale idrofobo dalle porzioni non esposte del substrato semiconduttore viene effettuata mediante attacco in plasma.
- 20 9. Metodo secondo una qualunque delle precedenti rivendicazioni, in cui detta fase di rimozione dello strato di materiale fotosensibile "deep UV" dalle porzioni non esposte del substrato semiconduttore viene effettuata mediante fotolitografia.



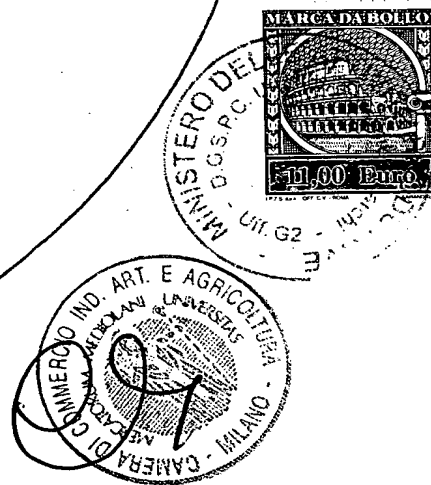

Dr. Umberto ZAMBARDINO
N. Iscriz. ALBO 862B
(in proprio e per gli altri)



INSOLUBLE

 $\sim 40 \text{ \AA/s}$

Dr. **Umberto ZAMBARDINO**
N. Iscriz ALBO 862B
(in proprio e per gli altri)



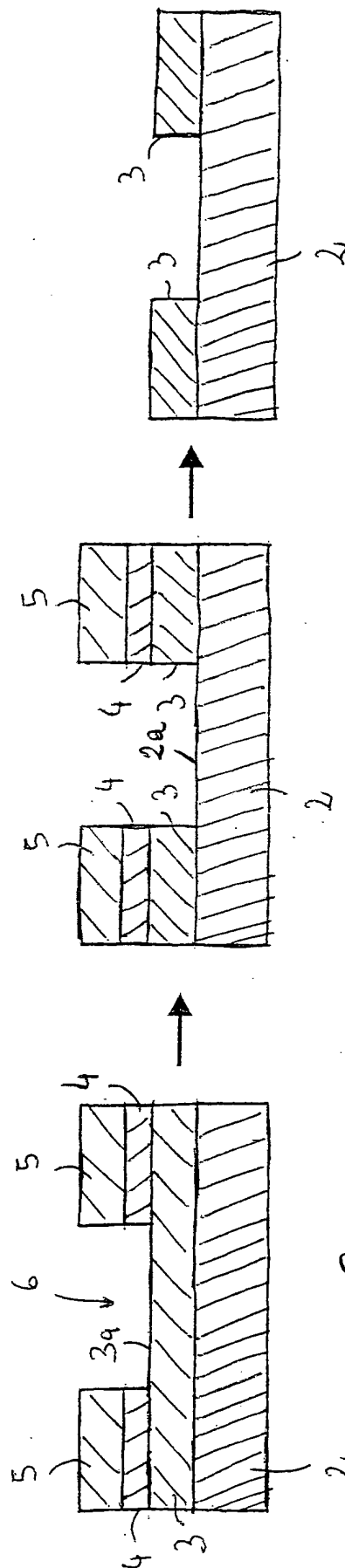
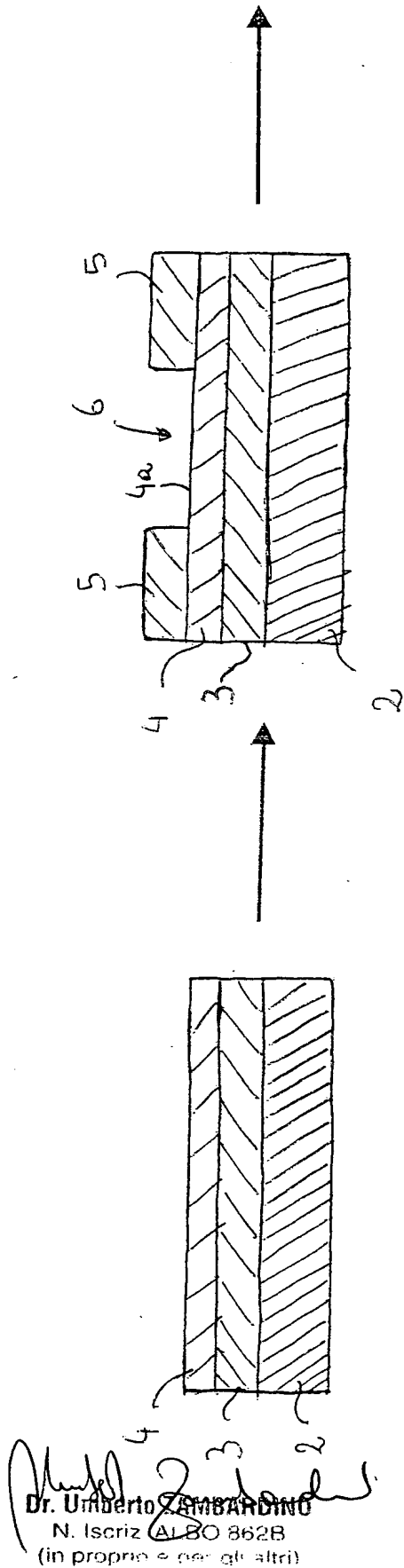


Figura 2

